

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283667

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-083777

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1998

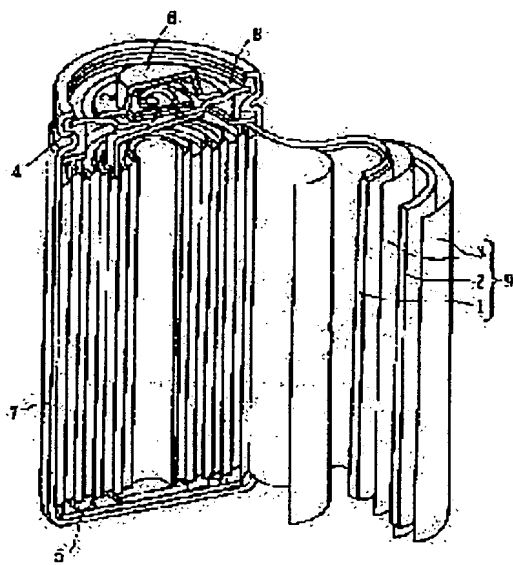
(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI

(54) LITHIUM ION BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion battery which can be prevented from decreasing in battery capacity by inhibiting the breakdown of the crystalline structure of lithium-manganese oxides even when it is preserved at high temperatures.

SOLUTION: A lithium ion battery has a positive electrode 1 made of lithium-manganese oxides capable of storing and releasing lithium ions, a negative electrode 2 made of a graphite carbonaceous substance capable of storing and releasing lithium ions, and an electrolyte. In this case, at least propylene carbonate and vinylene carbonate are contained in the electrolyte as the solvents of the electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium ion battery characterized by containing propylene carbonate and vinylene carbonate at least as a solvent of the above-mentioned electrolytic solution in the lithium ion battery equipped with the positive electrode which consists of the lithium manganic acid ghost which emits [occlusion and] a lithium ion, the negative electrode which consists of the graphite system carbon material which emits [occlusion and] a lithium ion, and the electrolytic solution which consists of a solvent and a solute.

[Claim 2] As the above-mentioned lithium manganic acid ghost, it is LiMn_2O_4 of a spinel mold. Lithium ion battery according to claim 1 used.

[Claim 3] The lithium ion battery according to claim 1 or 2 with which the above-mentioned propylene carbonate is contained 20% of the weight or more, and the above-mentioned vinylene carbonate is contained 5% of the weight or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium ion battery equipped with the positive electrode which consists of the lithium manganic acid ghost which emits [occlusion and] a lithium ion, the negative electrode which consists of the graphite system carbon material which emits [occlusion and] a lithium ion, and the electrolytic solution which consists of a solvent and a solute.

[0002]

[Description of the Prior Art] recent years and a positive electrode -- LiCoO_2 and LiNiO_2 Or LiMn_2O_4 etc. -- as the cell by which the lithium ion battery which used the graphite system carbon material for the negative electrode has a high energy consistency using a lithium content multiple oxide -- promising -- especially -- a positive electrode -- LiMn_2O_4 etc. -- since manganese is abundant in resource and it is low cost by the cell using a lithium manganic acid ghost, it is promising especially as a large-sized cell of a high energy consistency.

[0003] Here, as a solvent of the electrolytic solution used for the above-mentioned lithium ion battery, what makes ethylene carbonate a subject was usually used. However, the lithium manganic acid ghost was used for the positive electrode, and in the lithium ion battery using what makes ethylene carbonate a subject as a solvent of the electrolytic solution, as a result of ethylene carbonate and a lithium manganic acid ghost reacting gradually if saved at an elevated temperature, and the crystal structure of a lithium manganic acid ghost collapsing, it had the technical problem that cell capacity fell.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above situation, and even if it is the case where it saves at an elevated temperature, it aims at offer of the lithium ion battery which can prevent the fall of cell capacity by controlling that the crystal structure of a lithium manganic acid ghost collapses.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention according to claim 1 is characterized by containing propylene carbonate and vinylene carbonate at least as a solvent of the above-mentioned electrolytic solution in the lithium ion battery equipped with the positive electrode which consists of the lithium manganic acid ghost which emits [occlusion and] a lithium ion, the negative electrode which consists of the graphite system carbon material which emits [occlusion and] a lithium ion, and the electrolytic solution which consists of a solvent and a solute among this inventions.

[0006] If propylene carbonate is contained as a solvent of the electrolytic solution like the above-mentioned configuration, since a lithium manganic acid ghost will hardly be dissolved in

propylene carbonate, even if it is the case where it saves at an elevated temperature, it can control that the crystal structure of a lithium manganic acid ghost collapses. However, only by propylene carbonate being contained as a solvent of the electrolytic solution, in order that the graphite system carbon material and propylene carbonate of a negative electrode may react, cell capacity falls too. Then, if the vinylene carbonate other than propylene carbonate is included as a solvent of the electrolytic solution like the above, since a protective coat will be formed in a graphite system carbon material front face of an operation of vinylene carbonate, it can prevent that a graphite system carbon material and propylene carbonate react. From these things, since the reaction in positive/negative two poles can be controlled, even if it is the case where it saves at an elevated temperature, it can prevent that cell capacity falls.

[0007] Moreover, it sets to invention according to claim 1, and invention according to claim 2 is LiMn_2O_4 of a spinel mold as the above-mentioned lithium manganic acid ghost. It is characterized by being used. Thus, it is LiMn_2O_4 of a spinel mold as a lithium manganic acid ghost. When it uses, it has the advantage that the operating potential of a cell becomes high.

[0008] Moreover, invention according to claim 3 is characterized by containing the above-mentioned propylene carbonate 20% of the weight or more, and containing the above-mentioned vinylene carbonate 5% of the weight or more in invention according to claim 1 or 2. Thus, regulating will be based on the reason for there being too few each additions and causing the fall of cell capacity, if propylene carbonate becomes less than 20% of the weight and vinylene carbonate becomes less than 5% of the weight.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained below based on drawing 1. Drawing 1 is the decomposition perspective view of the lithium ion battery concerning this invention.

[0010] It is LiMn_2O_4 to the axis which the lithium ion battery of this invention has the sheathing can 7 of the shape of a cylinder like object with base which consists of aluminum as shown in drawing 1, and consists of aluminum in this sheathing can 7. The generation-of-electrical-energy element 9 which consists of the positive electrode 1 with which the active material layer made into a subject was formed, the negative electrode 2 with which the active material layer which makes a natural graphite a subject was formed in the axis which consists of copper and the separator 3 which estranges these two electrodes 1-2 be contained. It is LiPF_6 to the mixed solvent with which propylene carbonate (PC), and vinylene carbonate (VC) and diethyl carbonate (DEC) were mixed at a rate of 30:10:60 by the volume ratio in the above-mentioned sheathing can 7. The electrolytic solution dissolved at a rate of 1M (a mol/liter) is poured in, and the lid 8 which consists of aluminum is fixed to opening of the above-mentioned sheathing can 7, and it obturates a cell.

[0011] Furthermore, through the positive-electrode current collection tab 4, for the positive-electrode terminal 6, it can connect with the sheathing can 7 through the negative-electrode current collection tab 5, respectively, and the above-mentioned positive electrode 1 can take out now the above-mentioned negative electrode 6 to the exterior again by making into electrical energy chemical energy produced inside the cell. In addition, the magnitude of this cell is constituted so that a diameter may be set to 18mm and height may be set to 65mm.

[0012] Here, it is the following, and the lithium ion battery of the above-mentioned structure was made and produced. First, LiMn_2O_4 as positive active material After mixing [the carbon black as an electric conduction agent] 5 % of the weight and the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution as a solvent with 90 % of the weight for 5 % of the weight and the polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder and preparing the slurry for positive electrodes, this slurry for positive electrodes was applied to both sides of the aluminium foil (thickness: 20 micrometers) as a positive-electrode charge collector. Then, after drying the solvent and compressing even into predetermined thickness with a

roller, it cut so that it might become predetermined width of face and die length, and the positive-electrode current collection tab 4 was further welded to the positive-electrode charge collector.

[0013] After mixing [the natural-graphite powder as a negative-electrode active material] 5 % of the weight and the NMP solution as a solvent with 95 % of the weight for PVdF as a binder and preparing the slurry for negative electrodes in parallel to this, this slurry for negative electrodes was applied to both sides of the copper foil (thickness: 16 micrometers) as a negative-electrode charge collector. Then, after drying the solvent and compressing even into predetermined thickness with a roller, it cut so that it might become predetermined width of face and die length, and the negative-electrode current collection tab 5 was further welded to the negative-electrode charge collector.

[0014] Next, after winding the above-mentioned positive electrode 1 and the negative electrode 2 through the separator 3 (thickness: 25 micrometers) which consists of the fine porosity film made from polyethylene and producing the generation-of-electrical-energy element 9, this generation-of-electrical-energy element 9 was inserted into the sheathing can 7, and the negative-electrode current collection tab 5 was further welded to the can bottom of the sheathing can 7. Then, the positive-electrode current collection tab 4 was welded to the lid 8. It is LiPF₆ to the mixed solvent with which PC, and VC and DEC were mixed at a rate of 30:10:60 by the volume ratio after an appropriate time. After pouring in the electrolytic solution dissolved at a rate of 1M (a mol/liter) into the sheathing can 7, the lithium ion battery of a cylindrical shape was produced by obturating with the obturation plate 8.

[0015] in addition, as a negative-electrode ingredient, a natural graphite, an artificial graphite, etc. use suitably -- having -- moreover -- as the solute of the electrolytic solution -- the above LiPF₆ others -- LiClO₄, LiBF₄, and LiCF₃ SO₃ etc. -- it is used.

[0016]

[Example] [Example 1] The cell shown in the gestalt of implementation of the above-mentioned invention as a cell of an example 1 was used. Thus, the produced cell is hereafter called this invention cell A1.

[0017] [Example 2] PC, and VC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 35:5:60 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called this invention cell A2.

[0018] [Example 3] PC, VC, and EC (ethylene carbonate) and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 30:10:5:55 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called this invention cell A3.

[0019] [Example 4] PC, and VC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 15:10:75 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called this invention cell A4.

[0020] [Example 5] PC, and VC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 40:2:58 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called this invention cell A5.

[0021] [Example 1 of a comparison] EC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 50:50 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X1.

[0022] [Example 2 of a comparison] EC, and VC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 30:10:60 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X2.

[0023] [Example 3 of a comparison] PC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 50:50 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X3.

[0024] [Example 4 of a comparison] PC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 20:80 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X4.

[0025] [Example 5 of a comparison] PC and DEC used the mixed solvent mixed at a rate of 80:20 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X5.

[0026] [Example 6 of a comparison] PC and DMC (dimethyl carbonate) used the mixed solvent mixed at a rate of 50:50 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X6.

[0027] [Example 7 of a comparison] PC and MEC (methylethyl carbonate) used the mixed solvent mixed at a rate of 50:50 by the volume ratio as a solvent of the electrolytic solution, and also the cell was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced cell is hereafter called the comparison cell X7.

[0028] [Preliminary experiment] LiMn 2O₄ which is a positive electrode LiMn 2O₄ after being immersed in each electrolytic solution shown in Table 1 after charge and carrying out predetermined period neglect at an elevated temperature further Since the amount of dissolutions was investigated, the result is collectively shown in Table 1. The concrete experiment was conducted by [as being the following]. First, after applying to both sides of aluminium foil the slurry for positive electrodes shown in the gestalt of implementation of the above-mentioned invention, and the same slurry, the solvent was dried and also it cut in 20mmx20mm magnitude. Next, it is current value 0.2 mA/cm², using a lithium as a counter electrode on a glass cell. It charged until the electrical potential difference was set to 4.3V. Then, after saving for ten days at 60 degrees C, being immersed in the electrolytic solution shown in the following table 1, an electrode is taken out, and it is LiMn 2O₄. The amount of dissolutions was measured. In addition, what elevated-temperature neglect is carried out for in the state of charge is LiMn 2O₄, especially after the lithium has fallen out. It is based on the reason the amount of dissolutions increases.

[0029]

[Table 1]

試料の種類	電解液		LiMn ₂ O ₄ の溶解量
	溶媒	溶質	
試料 a	BC:DEC(50:50)	1M LiPF ₆	10%
試料 b	EC:VC:DEC(30:10:60)	"	8%
試料 c	PC:DEC(50:50)	"	0.1%
試料 d	PC:DEC(20:80)	"	0.1%
試料 e	PC:DEC(80:20)	"	0.1%
試料 f	PC:DMC(50:50)	"	0.1%
試料 g	PC:MEC(50:50)	"	0.1%
試料 h	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	0.1%
試料 i	PC:VC:DEC(30:10:60)	"	0.1%
試料 j	PC:VC:BC:DEC(30:10:20:40)	"	5%
試料 k	PC:VC:BC:DEC(30:10:5:55)	"	0.1%

[0030] At the samples a and b which contain EC in the solvent of the electrolytic solution excluding PC so that clearly from Table 1, it is LiMn 2O₄. At sample c-k which contains PC in the solvent of the electrolytic solution, it is LiMn 2O₄ to a thing with the large amount of dissolutions. It is admitted that the amount of dissolutions is small. Therefore, it is LiMn 2O₄ as positive active material. When it uses, it turns out that it is required for the solvent of the electrolytic solution to include PC. However, even if PC is included in the solvent of the electrolytic solution, it compares with sample c-i and k by the sample j with many amounts of EC, and it is LiMn 2O₄. The amount of dissolutions is large. Therefore, even if PC is included in the solvent of the electrolytic solution, it turns out that what has not much many amounts of EC is not desirable.

[0031] [This experiment] Since the initial capacity of the above-mentioned this invention cell A1 - A5, and the comparison cells X1-X7 was measured, the result is shown in Table 2. In addition, charge-and-discharge conditions are conditions of discharging until cell voltage is set to 2.75V by current 1C, after charging until cell voltage is set to 4.2V by current 1C.

[0032]

[Table 2]

電池の種類	電解液		初期容量
	溶媒	溶質	
本発明電池 A 1	PC:VC:DEC(30:10:60)	1M LiPF ₆	1 2 8 0 m A h
本発明電池 A 2	PC:VC:DEC(35:5:60)	"	1 2 8 0 m A h
本発明電池 A 3	PC:VC:EC:DEC(30:10:5:55)	"	1 2 6 0 m A h
本発明電池 A 4	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	1 0 2 0 m A h
本発明電池 A 5	PC:VC:DEC(40:2:58)	"	9 7 0 m A h
比較電池 X 1	EC:DEC(50:50)	"	1 2 0 0 m A h
比較電池 X 2	EC:VC:DEC(30:10:60)	"	1 2 2 0 m A h
比較電池 X 3	PC:DEC(50:50)	"	8 4 0 m A h
比較電池 X 4	PC:DEC(20:80)	"	9 7 0 m A h
比較電池 X 5	PC:DEC(80:20)	"	4 5 0 m A h
比較電池 X 6	PC:DMC(50:50)	"	8 6 0 m A h
比較電池 X 7	PC:MEC(50:50)	"	8 5 0 m A h

[0033] Although PC is included in the solvent of the electrolytic solution to a thing with an initial capacity large [this invention cell A1 which contains PC and VC in the solvent of the electrolytic solution - A3] so that clearly from Table 2, as for the comparison cells X3-X7 which VC does not contain, it is admitted that initial capacity is small. Therefore, from a viewpoint of initial capacity, it turns out that PC and VC need to be included in the solvent of the electrolytic solution.

[0034] In addition, it is admitted also by the comparison cell X2 using the mixed solvent of the comparison cells X1 and EC using the mixed solvent of EC and DEC as a solvent of the electrolytic solution, and VC and DEC that initial capacity is large. However, at the thing (sample a) using the mixed solvent of EC and DEC as said preliminary experiment showed, and the thing (sample b) using the mixed solvent of EC, and VC and DEC, it is LiMn 2O₄ after elevated-temperature neglect. Since the amount of dissolutions becomes large, it is not desirable. Therefore, LiMn 2O₄ after elevated-temperature neglect In order for the amount of dissolutions to enlarge initial capacity moreover small, it turns out that it is required for the solvent of the electrolytic solution to include

PC and VC.

[0035] Moreover, the fall of initial capacity is accepted in this invention cell A4 and this invention cell A5. This has few amounts of PC as 15 % of the weight, and is considered to originate in the amount of VC having decreased with 2 % of the weight in this invention cell A5 at this invention cell A4. Therefore, the amount of PC is 20 % of the weight or more (by this invention cells A1 and A2, although the amounts of PC are 30 % of the weight and 35 % of the weight, respectively). if the amount of PC is 20 % of the weight or more, it will check by experiment that initial capacity becomes large -- it is -- things are desirable and, as for the amount of VC, it is desirable that it is 5 % of the weight or more (the amounts of VC are 10 % of the weight and 5 % of the weight by this invention cells A1 and A2, respectively).

[0036]

[Effect of the Invention] Since according to this invention initial capacity becomes large and the amount of dissolutions of the lithium manganic acid ghosts (LiMn 2O4 etc.) in elevated-temperature neglect moreover becomes small as explained above, the outstanding effectiveness that the fall of the cell capacity after elevated-temperature neglect is also controlled is done so.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the decomposition perspective view of the lithium ion battery concerning the gestalt of operation of this invention.

[Description of Notations]

1: Positive electrode

2: Negative electrode

3: Separator

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283667

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

4/02

4/02

C

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-83777

(22) 出願日 平成10年(1998)3月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

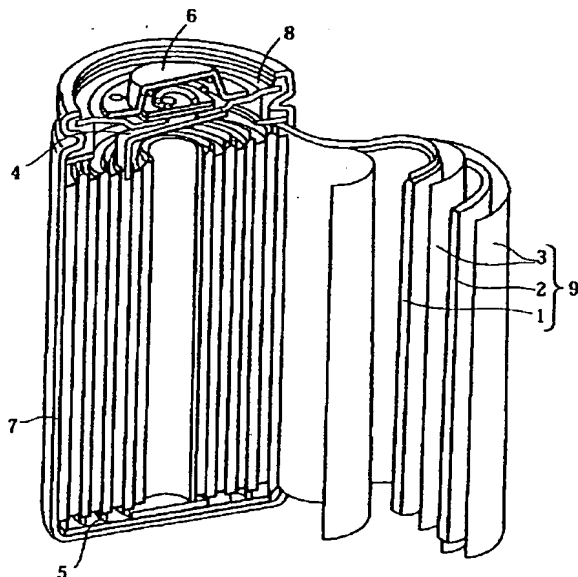
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 高温で保存した場合であってもリチウムマンガ
ン酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することによ
り、電池容量の低下を防止できるリチウムイオン電池の
提供を目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチ
ウムマンガ酸化物から成る正極1と、リチウムイオン
を吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極2と、
電解液とを備えたリチウムイオン電池において、上記電
解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネート
とビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴と
する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガ酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池において、

上記電解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネートとビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項2】 上記リチウムマンガ酸化物として、スピネル型の LiMn_2O_4 が用いられる、請求項1記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】 上記プロピレンカーボネートが20重量%以上含まれ、上記ビニレンカーボネートが5重量%以上含まれる、請求項1又は2記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガ酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、正極に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或いは LiMn_2O_4 等のリチウム含有複合酸化物を用い、負極に黒鉛系炭素材料を用いたリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有する電池として有望であり、特に正極に LiMn_2O_4 等のリチウムマンガ酸化物を用いた電池では、マンガンは資源的に豊富であり、低コストであるため、高エネルギー密度の大型電池として特に有望である。

【0003】ここで、上記リチウムイオン電池に用いる電解液の溶媒としては、通常、エチレンカーボネートを主体とするものが用いられていた。ところが、正極にリチウムマンガ酸化物を用い、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートを主体とするものを用いたリチウムイオン電池では、高温で保存するとエチレンカーボネートとリチウムマンガ酸化物が徐々に反応して、リチウムマンガ酸化物の結晶構造が崩れる結果、電池容量が低下するという課題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、高温で保存した場合であってもリチウムマンガ酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することにより、電池容量の低下を防止できるリチウムイオン電池の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、リチウムイ

オンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガ酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池において、上記電解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネートとビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴とする。

【0006】上記構成の如く、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートが含まれていれば、リチウムマンガ酸化物はプロピレンカーボネートに殆ど溶解しないので、高温で保存した場合であってもリチウムマンガ酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することができる。但し、単に電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートが含まれているだけでは、負極の黒鉛系炭素材料とプロピレンカーボネートとが反応するため、やはり電池容量が低下する。そこで、上記の如く、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートの他にビニレンカーボネートを含んでいれば、ビニレンカーボネートの作用により黒鉛系炭素材料表面に保護膜が形成されるので、黒鉛系炭素材料とプロピレンカーボネートとが反応するのを防止できる。これらのことから、正負両極における反応を抑制することができるため、高温で保存した場合であっても電池容量が低下するのを防止できる。

【0007】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、上記リチウムマンガ酸化物として、スピネル型の LiMn_2O_4 が用いられることを特徴とする。このように、リチウムマンガ酸化物としてスピネル型の LiMn_2O_4 を用いると、電池の作動電圧が高くなるという利点を有する。

【0008】また、請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明において、上記プロピレンカーボネートが20重量%以上含まれ、上記ビニレンカーボネートが5重量%以上含まれることを特徴とする。このように規制するのは、プロピレンカーボネートが20重量%未満、又はビニレンカーボネートが5重量%未満になると、各々の添加量が少な過ぎて電池容量の低下を招くという理由によるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1に基づいて、以下に説明する。図1は本発明に係るリチウムイオン電池の分解斜視図である。

【0010】図1に示すように、本発明のリチウムイオン電池は、アルミニウムから成る有底筒状の外装缶7を有しており、この外装缶7内には、アルミニウムから成る芯体に LiMn_2O_4 を主体とする活物質層が形成された正極1と、銅から成る芯体に天然黒鉛を主体とする活物質層が形成された負極2と、これら両電極1・2を離間するセパレータ3とから成る発電要素9が収納されている。上記外装缶7内には、プロピレンカーボネート(PC)とビニレンカーボネート(VC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で30:10:60の

割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が1M（モル／リットル）の割合で溶解された電解液が注入されており、また、上記外装7の開口部には、アルミニウムから成る封口蓋8が固定されて、電池が封口される。

【0011】更に、上記正極1は正極集電タブ4を介して正極端子6に、また上記負極6は負極集電タブ5を介して外装7にそれぞれ接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。尚、この電池の大きさは、直径が18mm、高さが65mmとなるように構成されている。

【0012】ここで、上記構造のリチウムイオン電池を、以下のようにして作製した。まず、正極活物質としての LiMn_2O_4 を90重量%と、導電剤としてのカーボンブラックを5重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）を5重量%と、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液とを混合して正極用スラリーを調製した後、この正極用スラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔（厚さ：20 μm ）の両面に塗布した。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断し、更に正極集電タブ4を正極集電体に溶接した。

【0013】これと並行して、負極活物質としての天然黒鉛粉末を95重量%と、結着剤としてのPVdFを5重量%と、溶剤としてのNMP溶液とを混合して負極用スラリーを調製した後、この負極用スラリーを負極集電体としての銅箔（厚さ：16 μm ）の両面に塗布した。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断し、更に負極集電タブ5を負極集電体に溶接した。

【0014】次に、上記正極1と負極2とをポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータ3（厚み：25 μm ）を介して巻回して発電要素9を作製した後、この発電要素9を外装7内に挿入し、更に負極集電タブ5を外装7の缶底に溶接した。その後、正極集電タブ4を、封口蓋8に溶接した。しかる後、PCとVCとDECとが体積比で30：10：60の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が1M（モル／リットル）の割合で溶解された電解液を外装7内に注入した後、封口板8にて封口することにより、円筒形のリチウムイオン電池を作製した。

【0015】尚、負極材料としては天然黒鉛、人造黒鉛等が好適に用いられ、また電解液の溶質としては、上記 LiPF_6 の他、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 SO_2 、等が用いられる。

【0016】

【実施例】【実施例1】実施例1の電池としては、上記発明の実施の形態に示す電池を用いた。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0017】【実施例2】電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で35：5：60の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

【0018】【実施例3】電解液の溶媒として、PCとVCとEC（エチレンカーボネート）とDECとが体積比で30：10：5：55の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称する。

【0019】【実施例4】電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で15：10：75の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A4と称する。

【0020】【実施例5】電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で40：2：58の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A5と称する。

【0021】【比較例1】電解液の溶媒として、ECとDECとが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0022】【比較例2】電解液の溶媒として、ECとVCとDECとが体積比で30：10：60の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0023】【比較例3】電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X3と称する。

【0024】【比較例4】電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で20：80の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X4と称する。

【0025】【比較例5】電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で80：20の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X5と称する。

【0026】【比較例6】電解液の溶媒として、PCとDMC（ジメチルカーボネート）とが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製

した電池を、以下、比較電池X6と称する。

【0027】〔比較例7〕電解液の溶媒として、PCとMEC（メチルエチルカーボネート）とが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X7と称する。

【0028】〔予備実験〕正極である LiMn_2O_4 を充電後に表1に示す各電解液に浸漬し、更に高温で所定期間放置した後、 LiMn_2O_4 の溶解量を調べたので、その結果を表1に併せて示す。具体的な実験は、以下のようにして行った。まず、上記発明の実施の形態に示す正極用スラリーと同様のスラリーをアルミニウム箔*

*の両面に塗布した後、溶剤を乾燥し、更に20mm×20mmの大きさに切断した。次に、ガラスセル上で、リチウムを対極として、電流値0.2mA/cm²で電圧が4.3Vになるまで充電した。その後、下記表1に示す電解液に浸漬しつつ60℃で10日間保存した後、電極を取り出し、 LiMn_2O_4 の溶解量を測定した。尚、充電状態で高温放置するのは、リチウムが抜けた状態では、特に LiMn_2O_4 の溶解量が多くなるという理由によるものである。

【0029】

【表1】

試料の種類	電解液		LiMn_2O_4 の溶解量
	溶媒	溶質	
試料a	BC:DEC(50:50)	1M LiPF_6	10%
試料b	BC:VC:DEC(30:10:60)	"	8%
試料c	PC:DEC(50:50)	"	0.1%
試料d	PC:DEC(20:80)	"	0.1%
試料e	PC:DEC(80:20)	"	0.1%
試料f	PC:DMC(50:50)	"	0.1%
試料g	PC:MBC(50:50)	"	0.1%
試料h	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	0.1%
試料i	PC:VC:DEC(30:10:60)	"	0.1%
試料j	PC:VC:BC:DEC(30:10:20:40)	"	5%
試料k	PC:VC:BC:DEC(30:10:5:55)	"	0.1%

【0030】表1から明らかなように、電解液の溶媒にPCを含まずECを含む試料a、bでは LiMn_2O_4 の溶解量が大きいのに対して、電解液の溶媒にPCを含む試料c～kでは LiMn_2O_4 の溶解量が小さくなっていることが認められる。したがって、正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた場合には、電解液の溶媒にPCを含むことが必要であることがわかる。但し、電解液の溶媒にPCを含んでいてもECの量が多い試料jでは、試料c～i、kに比べて LiMn_2O_4 の溶解量が大きくなっている。したがって、電解液の溶媒にPCを

30 含んでいてもECの量が多いものは好ましくないことがわかる。

【0031】〔本実験〕上記本発明電池A1～A5及び比較電池X1～X7の初期容量を測定したので、その結果を表2に示す。尚、充放電条件は、電流1Cで電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、電流1Cで電池電圧が2.75Vになるまで放電するという条件である。

【0032】

【表2】

電池の種類	電解液		初期容量
	溶媒	溶質	
本発明電池A1	PC:VC:DEC(30:10:60)	1M LiPF ₆	1280mAh
本発明電池A2	PC:VC:DEC(35:5:60)	"	1280mAh
本発明電池A3	PC:VC:EC:DEC(30:10:5:55)	"	1260mAh
本発明電池A4	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	1020mAh
本発明電池A5	PC:VC:DEC(40:2:58)	"	970mAh
比較電池X1	EC:DEC(50:50)	"	1200mAh
比較電池X2	EC:VC:DEC(30:10:60)	"	1220mAh
比較電池X3	PC:DEC(50:50)	"	840mAh
比較電池X4	PC:DEC(20:80)	"	970mAh
比較電池X5	PC:DEC(80:20)	"	450mAh
比較電池X6	PC:DMC(50:50)	"	860mAh
比較電池X7	PC:MEC(50:50)	"	850mAh

【0033】表2から明らかなように、電解液の溶媒にPCとVCとを含む本発明電池A1～A3は初期容量が大きいものに対して、電解液の溶媒にPCは含むがVCは含まない比較電池X3～X7は初期容量が小さくなっていることが認められる。したがって、初期容量の観点からは、電解液の溶媒にはPCとVCとを含む必要があることがわかる。

【0034】尚、電解液の溶媒として、ECとDECとの混合溶媒を用いた比較電池X1、及びECとVCとDECとの混合溶媒を用いた比較電池X2でも初期容量は大きくなっていることが認められる。但し、前記予備実験で示したように、ECとDECとの混合溶媒を用いたもの（試料a）、ECとVCとDECとの混合溶媒を用いたもの（試料b）では、高温放置後のLiMn₂O₄の溶解量が大きくなるので好ましくない。したがって、高温放置後のLiMn₂O₄の溶解量が小さくしかも初期容量を大きくするためには、電解液の溶媒にPCとVCとを含むことが必要であることがわかる。

【0035】また、本発明電池A4及び本発明電池A5では初期容量の低下が認められる。これは、本発明電池A4ではPCの量が15重量%と少なく、本発明電池A5ではVCの量が2重量%と少なくなっていることに起

因すると考えられる。したがって、PCの量は20重量%以上（本発明電池A1、A2では、それぞれPCの量は30重量%、35重量%であるが、PCの量が20重量%以上であれば初期容量が大きくなることを実験により確認している）であることが望ましく、また、VCの量は5重量%以上（本発明電池A1、A2では、それぞれVCの量は10重量%、5重量%である）であることが望ましい。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、初期容量は大きくなり、しかも高温放置におけるリチウムマンガニ酸化物（LiMn₂O₄、等）の溶解量が小さくなるので、高温放置後の電池容量の低下も抑制されるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施の形態に係るリチウムイオン電池の分解斜視図である。

【符号の説明】

- 1：正極
- 2：負極
- 3：セパレータ

【図 1】

